ÜBER DIE

ANTHRANILSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

WILHELM KUBEL

AUS BRAUNSCHWEIG.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1860.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0115

Der Anthranilsäure geschieht zuerst Erwähnung in Fritsche's Arbeit *): Ueber die Producte der Einwirkung von Kali auf Indigblau. Er fand, dass verdünntere Kalilauge ohne Einwirkung auf Indigblau ist, dass aber concentrirtere Lauge, Lauge von c. 1,35 spec. Gew. eine Zersetzung veranlasst, wenn der Siedepunkt auf 150° C. gestiegen ist, wenigstens wurde bei seinen Versuchen die Farbe des Indigblaus zerstört, und es entstand eine gelbrothe Flüssigkeit. Beim Eintragen von mehr Indigblau in diese Flüssigkeit trat schliesslich Krystallbildung ein und beim Erkalten erstarrte die Masse durch Ausscheidung eines gelben Kalisalzes.

Die so gebildete Säure ist nach Fritsche wenig beständig, sie verwandelt sich bei Gegenwart von Wasser und atmosphärischer Luft zum grössten Theil wieder in Indigblau. In grösserer Menge erhielt Fritsche die Säure des oben erwähnten Kalisalzes, wenn er das in der erstarrten Masse reichlich vorhandene Alkali sogleich durch eine Säure sättigte, die Flüssigkeit filtrirte und das goldgelbe Filtrat nun mit einer stärkeren Säure fällte. Die Säure schied sich dann in Gestalt eines flockigen, rothbraunen Niederschlages aus. Fritsche nannte sie Chrysanilsäure, eine genaue Formel konnte er nicht aufstellen, jedenfalls schien aber aus der Untersuchung hervorzugehen, dass die neue Säure

*) Bulletin de St. Petersb. T. VIII.; auch Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. XXXIX. pag. 76.

mehr Sauerstoff im Verhältniss zum Kohlenstoff enthalte, als das Indigblau, dass also eine Oxydation und zugleich Aufnahme von Wasser stattgefunden habe, weshalb Fritsche bei der Darstellung chlorsaures Kali neben dem Aetzkali anwandte, wodurch sich in der That der Ertrag an Säure auf 80 Proc. des Indigs steigerte.

Wurde diese Säure in alkoholischer Lösung längere Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt, oder liess man Mineralsäuren auf sie einwirken, so entstand eine neue Säure, die Anthranilsäure, deren Eigenschaften, vorzüglich auch ihr Zerfallen in Anilin und Kohlensäure beim Erhitzen von Fritsche beschrieben sind.

Liebig *) beschäftigte sich kurze Zeit nach Entdeckung der Anthranilsäure ebenfalls mit Untersuchungen über dieselbe und fand eine neue Bereitungsweise, die im Wesentlichen darin besteht, dass Indigo mit Kalilauge unter Zusatz von gepulvertem Braunstein gekocht wird, bis beim Verdünnen der zurückbleibenden Masse kein Indigo sich ausscheidet. Das überschüssige Aetzkali wird dann durch Schwefelsäure gesättigt, aus dem zur Trockne gebrachten Filtrat durch Alkohol das anthranilsaure Kali ausgezogen und dieses durch Essigsäure zersetzt. Liebig nimmt mit Erdmann an, dass das Indigblau die Elemente der Benzoesäure und des Benzoyls, in dem der Sauerstoff durch seine Aequivalente Cyan vertreten ist, enthält, oder eine Verbindung ist von Benzoyl mit wasserfreier Benzoesäure, in welcher 2 Aequivalente Sauerstoff durch 2 Aeq. Cyan vertreten sind.

Nach ihm bildet sich nun die Anthranilsäure, indem 1 Aequiv. Indigblau den Kohlenstoff des Cyans abgiebt und

---

*) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. XXXIX. p. 91.

unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. der wasserfreien Säure liefert.

Gerhardt *) fand später, dass der Process bei der Einwirkung des Kali auf Indigblau ein anderer sei, als ihn Fritsche sich gedacht.

Nach ihm oxydirt das Kalihydrat einen Theil des Indigs zu Isatin oder vielmehr zu Isatinsäure, woher die rothe Färbung der Flüssigkeit stammt, während ein anderer Theil des Indigs Wasserstoff aufnimmt und in Indigweiss übergeht. Dieses letztere giebt beim Zusatz von Wasser dann wieder Indigblau.

$$\underbrace{3\,C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + KHO_2 + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_6KNO_6}_{\text{Isotinsaur. Kali}} + \underbrace{2\,C_{16}H_5NO_2,H_2}_{\text{Indigweiss.}}$$

Hiernach glaubte Gerhardt die Chrysanilsäure Fritsche's nur als ein Gemenge von Isatin und Indigweiss und vielleicht anderen Zersetzungsproducten annehmen zu dürfen.

Aus der Isatinsäure entstehen dann nach Gerhardt durch Aufnahme von 2 Aeq. HO Anthranilsäure und Kohlensäure, und Wasserstoff wird frei.

$$\underbrace{C_{16}H_7NO_6}_{\text{Isatinsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} + C_2O_4 + 2\,H$$

Die Entstehung der Anthranilsäure erklärt sich so hinreichend. Ueber die chemische Constitution der Anthranilsäure und deren Beziehungen zu den isomeren Säuren, der Benzaminsäure von Zinin **) und der Carbanilidsäure von Chancel ***) sind zahlreiche Untersuchungen angestellt,

---

*) Trait. d. Chim. organ. Tom. III. p. 521.

**) Journ. f. practische Chem. Bd. XXXVI. p. 93.

***) Compt. rend. T. XXVIII, p. 293.

die, wenn sie auch schon erhebliche Aufklärungen verschafft haben, dennoch einige Punkte unklar lassen.

Zinin, der die Benzaminsäure durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium darstellte, führt an, dass die Benzaminsäure mit der Anthranilsäure nicht identisch sei, da es ihm nicht gelungen wäre, in ihren Destillationsproducten Anilin nachzuweisen. Chancel stellte seine Carbanilidsäure aus dem Carbanilamid, Phenylharnstoff, durch Erhitzen mit Kalihydrat dar, wobei Entwickelung von Ammoniak stattfand und das Kalisalz der mit der Anthranilsäure isomeren Carbanilidsäure zurückblieb. Beim nochmaligen Erhitzen mit Kalihydrat fand, nach Chancel, eine weitere Zersetzung statt, es entwich Anilin und kohlensaures Kali blieb zurück. Ebenso verhält sich das anthranilsaure Kali beim Erhitzen.

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbanilamid}} + KHO_2 = NH_3 + \underbrace{C_{14}H_6KNO_4}_{\text{Carbanilids. Kali}}$$

$$C_{14}H_6KNO_4 + KHO_2 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + K_2C_2O_6$$

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbanilamid erhielt Chancel Resultate, die seine Ansicht, dass in demselben die Reste von Ammoniak und Anilin enthalten seien, bestätigten, indem dabei schwefelsaures Ammon und Sulfanilsäure entstanden, während Kohlensäure abgeschieden wurde.

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbanilamid}} + 2(S_2O_8H_2) = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure}} + S_2O_8H_2, NH_3 + C_2O_4.$$

Gerland *) hat späterhin sehr wichtige Untersuchungen über Benzaminsäure und Anthranilsäure geliefert. Er

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, p. 143, und ebendas. Bd. XCI. p. 185.

suchte zugleich nachzuweisen, dass Chancel's Carbanilidsäure identisch mit der Benzaminsäure ist, dass dagegen Benzaminsäure und Anthranilsäure nur isomer, nicht identisch sind.

Er schloss schon aus der Bildung der Benzaminsäure und aus der rationellen Formel der Anthranilsäure, nach Kolbe, dass beide Säuren nicht dieselbe Säure seien könnten, sondern nur isomer, und letztere eine der Carbamidsäure analog zusammengesetzte Säure sei nach der Formel:

$$HO \left\{ \begin{matrix} CO & H \\ CO_2 & (C_{12} H_5) \end{matrix} \right\} N$$

die wahre Carbanilidsäure.

Die Entstehung der Benzaminsäure aus der Benzoesäure, die er nach Kolbe zusammengesetzt denkt: $HO\,(C_{12}H_5)C_2O_3$, findet nach ihm in folgender Weise statt:

Zuerst entsteht die Nitrobenzoesäure nach der Formel: $HO\,.\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right.\right)C_2O_3$, diese zersetzt durch $6\,HS$, giebt die Benzaminsäure $HO\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right.\right)C_2O_3 + 6\,S + 4\,HO$.

Vergleicht man die Formeln der beiden isomeren Säuren, so zeigt sich die Verschiedenheit in der Constitution leicht.

$$\underbrace{HO \left\{ \begin{matrix} CO & H \\ CO_2 & (C_{12} H_5) \end{matrix} \right\} N}_{\text{Anthranilsäure}} \qquad \underbrace{HO\,.\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NH_2 \end{matrix} \right.\right)C_2O_3}_{\text{Benzaminsäure}}$$

Auf experimentellem Wege kam Gerland zu Resultaten, welche ebenfalls die Verschiedenheit der Anthranilsäure und Benzaminsäure, sowie die Identität der letzteren mit Chancel's Carbanilidsäure darlegten.

Die Krystalle der Benzaminsäure sind nach ihm nie so regelmässig, wie die der Anthranilsäure. Beim vorsichtigen Abkühlen der wässrigen Lösung erhielt er sie entweder als harte krystallinische Massen oder als schöne, durch-

sichtige Krystalle, wie sie Chancel bei seiner Carbanilidsäure beschreibt. Aus der alkoholischen Lösung erhielt er amorphe Säure, die durch Erhitzen ihrer Lösung oder eines ihrer Salze auf einige Grade über 100° C. wieder in krystallinische umzuwandeln war. Die Benzaminsäure ist demnach eine dimorphe Substanz.

Auch ihm gelang nicht, in den Zersetzungsproducten der Benzaminsäure Anilin aufzufinden oder doch nur Spuren.

Während die Salze beider Säuren manche Uebereinstimmung zeigen, so ist das Verhalten der Säuren gegen salpetrige Säure sehr verschieden, indem nach Gerland die Benzaminsäure durch salpetrige Säure in Oxybenzoesäure übergeht, eine schwer krystallisirt zu erhaltene Säure ohne Reaction auf Eisenchlorid, die Anthranilsäure dagegen Salicylsäure mit ihren charakteristischen Eigenschaften giebt. Beide neue Säuren sind ebenfalls isomer.

Durch Einwirkung von oxydirenden Agentien, wie Braunstein, übermangansaurem Kali und Chlor auf Benzaminsäure gelang es Gerland, Benzoesäure zu regeneriren. Bei der Einwirkung des Chlors auf Anthranilsäure erhielt ich diese Säure nicht.

Schiff *) schlägt vor, den Namen Benzaminsäure für die Verbindung Zinin's und Chancel's fallen zu lassen und für dieselbe den Namen Carbanilidsäure von Chancel beizubehalten, oder die Verbindung Phenylcarbaminsäure zu nennen, da ihre rationelle Formel sei:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{NH}\,.\,(C_{12}\,H_5)\,(C_2\,O_2)\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\,O_2.$$

Er stützt seine Ansicht einmal auf die Zerlegung der Säure in Anilin und Kohlensäure beim Erhitzen, die nach den

*) Schiff's Inauguraldissertation. Göttingen 1856. Im Auszuge Chem. Centralblatt f. 1857 p. 185.

Angaben von Zinin und Gerland jedoch noch zu bezweifeln war.

Nach meinen Versuchen kann ich das Auftreten von Anilin beim Erhitzen von benzaminsaurem Natron bestätigen. Die Benzaminsäure wurde aus der Nitrobenzoesäure durch Reduction mittelst Eisen und Essigsäure dargestellt, nach erfolgter Reaction des erwärmten Gemisches von Nitrobenzoesäure, Eisen und Essigsäure die Masse zur Trockne gebracht und mit Natronlauge ausgezogen. Einen Theil des Filtrats verdampfte ich und erhitzte den Rückstand in einer kleinen Retorte, wobei ein Destillat resultirte, in welchem viele ölige Tropfen schwammen. Der Geruch des Destillats erinnerte an Anilin, jedoch war ein brenzlicher Geruch überwiegend. Die Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt, wurde von den abgeschiedenen, zum Theil theerartigen Substanzen abfiltrirt, zur Trockne gebracht und mit Natronlauge destillirt. Das Destillat war jedoch noch nicht rein genug, ich behandelte es deshalb nochmals, wie oben beschrieben. Das schliesslich erhaltene Destillat diente zur Prüfung auf Anilin. Die in demselben schwimmenden öligen Tropfen lösten sich auf Zusatz von Salzsäure, die Lösung abgedampft, gab zarte, nadelförmige Krystalle, die mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali die für Anilin charakteristische blaue Färbung gaben, so dass kein Zweifel über das Vorhandensein desselben bestehen konnte.

Dann spricht nach Schiff für obige Formel der Benzaminsäure auch ihre Entstehungsweise aus der Nitrobenzoesäure und dem Carbanilamid. Wie aus der unbekannten Nitroameisensäure durch reducirende Mittel die Carbaminsäure entstehen würde, so müsste auch aus der Nitrobenzoesäure, der Phenylnitroameisensäure eine Phenylcarbaminsäure entstehen.

Dann zerlegten sich die Amide der zweibasischen Säu-

ren durch ein Aequivalent Kalihydrat in Ammoniak und das Kalisalz der entsprechenden Aminsäure, also das Carbamid mit Kalihydrat in Ammoniak und carbaminsaures Kali, das Phenylcarbamid in Ammoniak und phenylcarbaminsaures Kali.

Da nun in beiden Fällen Benzaminsäure entsteht, so hält Schiff seine Ansicht, dass die Benzaminsäure Phenylcarbaminsäure sei, für gerechtfertigt. Die Synthese der Säure aus Anilin und Kohlensäure führte noch zu keinem Resultate.

Die Anthranilsäure hält Schiff für sehr nahe stehend der Salicylgruppe, da sie leicht durch salpetrige Säure Salicylsäure giebt; auch Limpricht hat früher schon ausgesprochen, dass die Anthranilsäure die Aminsäure der zweibasischen Salicylsäure sein könne. Durch die von mir erhaltene Sulfosäure der Anthranilsäure findet jene Ansicht eine bedeutende Stütze. Vorläufig sei hier nur bemerkt, dass die erhaltene Sulfosäure eine dreibasische Säure ist und ihre Zusammensetzung: $C_{14} H_7 NS_4 O_{16}$. Nimmt man nun an, dass die Anthranilsäure das Radikal Phenyl enthält, dass sie Phenylcarbaminsäure ist: $\left.\begin{matrix} NH(C_{12} H_5)(C_2 O_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, so kann die Bildung einer 3basischen Sulfosäure dieser Zusammensetzung nicht wohl angepasst werden, es müsste 1 Aequivalent Wasserstoff dem Radikal Phenyl entzogen, dieses also vernichtet werden, da das 3basische Silbersalz nur 4 Aequivalente Wasserstoff enthält.

Nimmt man jedoch das 2basische Radikal Salicyl in der Anthranilsäure an, so steht der Bildung einer 3basischen Sulfosäure nichts entgegen. Die Anthranilsäure würde dann die Formel bekommen:

$$\left.\begin{matrix} NH_2 (C_{14} H''_4 O_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2,$$

also die richtige Salicylaminsäure sein. Die Entstehung der Sulfosäure lässt sich nun ohne Vernichtung des Radikals sehr gut erklären, sie würde die Formel haben:

$$\left.\begin{matrix} N\,(C_{14}\,H''_4\,O_2)\,(S_2''\,O_4)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\,O_6.$$

Da nach dem Typus Wasser allein sich die Sulfosäure nicht schreiben lässt, so habe ich am Ende der Abhandlung die rationelle Formel nach einem gemischten Typus geschrieben; vorstehende Formel sollte nur dazu dienen, die Entstehung der Sulfosäure aus der Anthranilsäure deutlich zu machen. Die Bildung der Salicylsäure aus der Anthranilsäure durch salpetrige Säure ist nun leicht erklärt, und auch diese spricht entscheidender für jene Constitution der Anthranilsäure, als ihre Zersetzung in eine Phenylverbindung für die frühere Formel, für Phenylcarbaminsäure spricht. Warum soll eine Phenylverbindung auch nicht erst in zweiter Reihe aus der Salicylverbindung entstehen!

Ist die obige Ansicht von der Constitution der Anthranilsäure richtig, so steht diese Säure zur Salicylsäure wie die Asparaginsäure zur Aepfelsäure, die Oxaminsäure zur Oxalsäure etc.; zugleich wäre diese Zusammensetzung eine weitere Bestätigung dafür, dass die Salicylsäure das zweibasische Radikal Salicyl enthält, dass sie selbst eine zweibasische Säure ist, wie ja schon Piria *) durch die Darstellung der Salze der Salicylsäure mit 2 Aequivalenten Base bewiesen hat.

Die Salicylaminsäure **), aus dem Gaultheriaöl, der Methylsalicylsäure, durch Ammoniak dargestellt, ist vielleicht nur isomer, nicht identisch mit der Anthranilsäure; spätere Versuche müssen jedoch erst genauere Aufklärung darüber

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII. p. 262.

**) Ebendas. Bd. XCVIII. p. 256.

verschaffen. Die Verschiedenheit der Benzaminsäure und Anthranilsäure wäre durch die ganz verschiedene Constitution beider Säuren hinlänglich erklärt.

Es folgt jetzt erst die Beschreibung der von mir mit der Anthranilsäure angestellten Versuche.

Die Anthranilsäure, welche ich zu nachstehenden Versuchen benutzt habe, wurde nach oben erwähnter Vorschrift Liebig's dargestellt. Ich kochte käuflichen Indigo, möglichst fein gepulvert, mit Natronlauge von 1,38 spec. Gew. unter Zusatz von feingepulvertem Braunstein, mehrere Tage lang. War die Masse zu einem dicken Brei eingekocht, so wurde sie durch Hinzufügen von Wasser wieder verdünnt. Die Farbe der Masse wurde immer gelblicher und um so heller, je länger das Kochen währte, die Ausbeute an Säure fiel dann gewöhnlich auch bedeutender aus, als wenn man nur so lange kochte, bis sich kein Indigo auf Zusatz von Wasser und Säure ausschied. Der zurückbleibende Brei wurde schliesslich in so viel heissem Wasser gelöst, dass sich die Flüssigkeit von den meist sehr bedeutenden Unreinigkeiten des Indigs leicht trennen liess. Diese wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zum geringen Ueberschuss versetzt, wobei sich unter Entwickelung von sehr unangenehm riechender Kohlensäure ein graubrauner Schlamm ausschied. Ich filtrirte denselben ab, übersättigte das Filtrat schwach mit Natronlauge und dampfte ein, wobei zweckmässig die grösste Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen schwefelsauren Natrons durch öfteres Auskrystallisiren entfernt wird. Die letzte Lauge wurde nun schliesslich bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht, der Rückstand zerrieben und mit 80procentigem Weingeist bei gewöhnlicher

Temperatur wiederholt ausgezogen. Die weingeistigen Auszüge wurden mit etwas Wasser versetzt und der Weingeist zum grössten Theile abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit brachte ich gänzlich zur Trockne, löste den Rückstand in wenig Wasser und versetzte die Lösung noch heiss mit verdünnter Essigsäure, wo meist eine milchige Trübung, von fremden Beimengungen herrührend, entstand. Nach längerem Stehen hatten sich, zugleich mit mehr oder weniger eines harzartigen schwarzbraunen Körpers, harte, körnige oder nadelförmige Krystalle abgesetzt. Diese wurden mit kaltem Wasser abgewaschen, dann aus heissem Wasser unter Hinzufügung von gepulverter Knochenkohle, die durch Kochen mit Salzsäure etc. vom Kalk befreit war, umkrystallisirt. Das Umkrystallisiren geschah so lange, bis die Säure nur noch schwach gelblich gefärbt war. Die abfallenden Mutterlaugen wurden langsam verdampft, sie gaben gewöhnlich die am schönsten ausgebildeten Krystalle. Die rohe Säure wurde auch, um sie zu reinigen, nach Liebig in das Kalksalz verwandelt, dieses entfärbt und durch Essigsäure zersetzt.

Die auf beschriebene Weise erhaltene Säure war völlig gleich mit der, welche Fritsche, Liebig und andere Chemiker zu ihren Untersuchungen benutzt haben.

Aus verdünnten Lösungen erhielt ich sie durch langsames Verdunsten in grossen, fast zolllangen, schwach gelblich gefärbten Krystallen von starkem Glanz, die dem zweigliedrigen Systeme angehörten; sie bildeten flache Säulen mit Octaederecken. Aus heissen concentrirten Lösungen krystallisirte die Säure meist in zarten Blättchen, durch vorsichtige Sublimation konnte sie in zarten Krystallen, ähnlich der sublimirten Benzoesäure, erhalten werden. Bei der Sublimation ist grosse Vorsicht nöthig, damit keine Zersetzung eintritt, sie erfolgte, bevor die Säure vollständig geschmolzen

war; ihr Schmelzpunkt wurde bei 132° C. gefunden. Erhöhte man die Temperatur etwas mehr, so entwickelten sich Kohlensäurebläschen, bis die Temperatur auf 182° C. gestiegen war, wo vollständige Zersetzung stattgefunden hatte, der Rückstand bestand aus reinem Anilin.

Die Säure löst sich leicht in siedendem Wasser, ebenso in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, in c. 250 Theilen. Die wässrige Lösung färbt Lackmuslösung roth und hat einen süsslichen Geschmack. Die Verbrennung ergab ihre richtige Zusammensetzung. Sie geschah mittelst gekörntem Kupferoxyd und nachher übergeleitem Sauerstoff unter den sonst nöthigen Vorsichtsmassregeln.

0,214 Grm. Säure gaben 0,480 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1309 Grm. Kohlenstoff und 0,103 Grm. Wasser, entspr. 0,0114 Grm. Wasserstoff.

Die Formel $C_{14}H_7NO_4$ verlangt

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	61,31	61,16 Proc.
Wasserstoff	5,10	5,34 „

Die Untersuchungen, welche ich mir zur Aufgabe gestellt hatte, sollten hauptsächlich dazu dienen, die Aehnlichkeit der Anthranilsäure mit dem Leucin und den übrigen Gliedern dieser so merkwürdigen homologen Reihe noch mehr hervorzuheben, sowie hauptsächlich, ob und wie weit die Anthranilsäure verschieden sei von den ihr isomeren Säuren, vorzüglich der Benzaminsäure.

Es war dazu nöthig, möglichst vollständigen Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen, um eine rationelle Formel aufstellen zu können. Ich versuchte zuerst die Darstellung von Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren, wie sie von der Benzaminsäure und dem Leucin schon länger bekannt sind, sowie auch von Verbindungen dieser mit neutralen Salzen. Dann suchte ich die Reihe der Verbin-

dungen der Säure mit Basen zu vervollständigen, Aethyl- und Methyläther darzustellen, um auf diese Weise die Basicität der Anthranilsäure festzustellen. Dann sollte die Einwirkung des Chlors untersucht werden und schliesslich die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure.

Es ist bekannt, welche tief eingreifende Zersetzungen organische Körper zuweilen durch Chlor erleiden, wie sie Zersetzungen oder Substitutionsproducte liefern, welche einen tieferen Blick in ihre innere Constitution, gerade aus der grösseren oder geringeren Beständigkeit ihrer näheren Bestandtheile, nach der schwereren oder leichteren Zerstörbarkeit von ihren engeren Elementargruppen durch Chlor, gestatten. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Verbindungen zu studiren ist anerkannt nöthig geworden, um die Constitution eines organischen Körpers festzustellen, wie Hofmann und Buckton *) zeigten.

Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren.

Die ersten Angaben über diese Verbindungen finden sich in Gerland's **) Arbeit über Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilidsäure, worin derselbe pag. 153 sagt: „Die Anthranilsäure verbindet sich mit Schwefel- und Salpetersäure ebenfalls leicht zu Doppelsäuren, welche in ihrem Aeusseren und chemischen Verhalten mit denen der Benzaminsäure die grösste Aehnlichkeit besitzen. Die Anthranilsäure verhält sich jedoch gegen Schwefelsäure insofern verschieden, als sie beim Erhitzen damit unter lebhafter Kohlensäureentwickelung zerlegt wird, wobei wahr-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. C. pag. 129.

**) Ebendas. Bd. LXXXVI. pag. 143.

scheinlich Sulfanilidsäure entsteht.“ Nähere Untersuchungen fehlen.

Einige kurze Angaben von mir über diese Verbindungen finden sich schon in den Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CII. pag. 236.

Anthranilsäure und Salzsäure.

Ich suchte zuerst diese Verbindung darzustellen, die dann als Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Verbindungen dienen konnte. Zuerst wurde versucht, dieselbe auf trocknem Wege darzustellen.

Es wurden 1,092 Grm. der gut getrockneten Anthranilsäure in einem gewogenen Glasrohre trocknem Salzsäuregas ausgesetzt. Das Aeussere der Säure veränderte sich bald, die Farbe der schwach gelblich gefärbten Krystalle wurde weisser, sie verloren ihre Leichtigkeit, wurden mehr sandartig, schwerer. Nach längerem Ueberleiten des Salzsäuregases wurde, nachdem das überschüssige Gas durch trockne Luft verdrängt war, die Röhre mit ihrem Inhalte gewogen. 1,092 Grm. der Säure hatten 0,125 Grm. an Gewicht zugenommen. Bei wiederholtem Durchleiten des Gases war die Mehrzunahme nur noch 0,009 Grm. Bei einem 2ten Versuche wurden 0,539 Grm. der feingepulverten Säure ebenso mit Salzsäuregas behandelt, schliesslich jedoch das Rohr mit seinem Inhalte erwärmt. Nach mehreren Wägungen blieb das Gewicht der Säure ziemlich constant auf 0,651 Grm. Im ersteren Falle hatte die Anthranilsäure 12,27 Proc. Salzsäure, im zweiten Falle 20,77 Proc. aufgenommen.

Bei der Annahme, dass beide Säuren sich zu gleichen Aequivalenten verbinden, wie sich später auch herausstellte, die Formel der neuen Verbindung also $C_{14}H_7NO_4, HCl$ war, mussten 100 Säure 26,64 Prct. Salzsäure aufnehmen.

Da auf diesem Wege die Verbindung nicht zu erhalten war, schlug ich einen zweiten ein und behandelte Anthranilsäure mit concentrirter rauchender Salzsäure, wobei ich so verfuhr, dass ich die Anthranilsäure mit der Salzsäure erhitzte, bis sie sich gelöst hatte, worauf die Lösung zum Erkalten hingestellt wurde. Meist schied sich schon nach kurzer Zeit ein Haufwerk von zarten Nadeln aus, öfters aber auch erst, wenn man die Lösung etwas anrüttelte, wo dann oftmals die ganze Flüssigkeit gleichsam erstarrte. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden zwischen häufig erneuertem Fliesspapier sorgfältig gepresst, bis sie gänzlich trocken waren und durchaus keine freie Salzsäure mehr zu bemerken war. Sie stellten dann ein Haufwerk sehr feiner, filzig verwebter Nadeln dar, durch langsames Verdunsten der mit mehr Salzsäure versetzten Lösung konnte man grössere Krystalle erhalten, die dann vierseitige Säulen mit gerade abgestumpften Endflächen bildeten.

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser und krystallisirt unverändert heraus, ebenso ist sie in Alkohol löslich, schwerer in Aether.

0,283 Grm. der Verbindung gaben 0,234 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0578 Grm. Chlor.

Die Formel $C_{14}H_7NO_4, HCl$ verlangt

berechnet:	gefunden:
Chlor 20,46	20,44 Proc.

Beim Erhitzen der Säure, um zu versuchen, ob sie sich sublimiren lasse, schmolz sie und zerfiel darauf ohne Schwärzung unter Aufschäumen, wobei sich im oberen Theile des Proberöhrchens ein krystallinisches Sublimat ansetzte. Der Versuch wurde in einem Röhrchen mit Gasleitungsrohr wiederholt und das in reichlicher Menge auftretende Gas in Kalkwasser geleitet, worin es bedeutende Trübung verursachte, sich daher als Kohlensäure erwies. Der geschmol-

zene, beim vorsichtigen Erhitzen nur wenig sublimirte Rückstand wurde in Weingeist gelöst und die Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Es entstand sogleich ein aus kleinen gelblichen Nadeln bestehender Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol und Aether, schliesslich mit letzterem allein ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde.

0,266 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0,086 Grm. Platin.

Das salzsaure Anilin-Platinchlorid verlangt,

berechnet:	gefunden:
Platin 33,1	32,3 Proc.

Der Rückstand bestand demnach aus salzsaurem Anilin, die Salzsäure-Anthranilsäure hatte sich direct unter Abgabe von Kohlensäure in diese Verbindung umgewandelt.

Die im Vorstehenden beschriebene Salzsäure-Verbindung diente mir nun, da sie sich leicht in grösserer Menge darstellen liess, als Material zur Darstellung von Verbindungen mit anderen Säuren.

Es wurden die Silbersalze der betreffenden Säuren in abgewogenen Aequivalentmengen mit der nöthigen Menge der Salzsäure-Verbindung zusammengebracht, die Flüssigkeit vom Chlorsilber abfiltrirt, abgedampft und über Schwefelsäure zum Krystallisiren hingestellt.

Anthranilsäure und Salpetersäure.

Es wurde auf beschriebene Weise diese Verbindung dargestellt. Sie wurde in grossen prismatischen Krystallen erhalten, die in kochendem Weingeist leicht löslich waren.

Anthranilsäure und Schwefelsäure.

Diese Verbindung wurde in meist concentrisch vereinigten Nadeln erhalten. Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,184 Grm. schwefels. Baryt = 0,0634 Grm. Schwefelsäure.

0,184 Grm. Substanz gaben 0,115 Grm. schwefels. Baryt = 0,0394 Grm. Schwefelsäure.

Die Formel $2(C_{14}H_7NO_4), S_2H_2O_8$ verlangt,

berechnet:	gefunden:	
Schwefelsäure 21,5	21,14	21,44 Proc.

Diese Verbindung auf directem Wege darzustellen, gelang ebenfalls sehr gut. Es ward gut getrocknete Anthranilsäure gelinde mit Schwefelsäurehydrat erwärmt, worin sie sich leicht löste; bald darauf schied sich die Schwefelsäure-Verbindung in strahlig gruppirten Nadeln aus. Durch Zusatz von wenig Wasser krystallisirte sie sofort heraus. Zur Herstellung grösserer Mengen löste ich die Anthranilsäure in etwas verdünnter Schwefelsäure, liess auskrystallisiren und presste die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt zwischen Papier.

0,279 Grm. Substanz gaben 0,178 Grm. schwefels. Baryt = 0,0611 Grm. Schwefelsäure = 21,9 Proc.

Beim stärkeren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure trat Schwärzung ein und es entwickelte sich Kohlensäure und schweflige Säure, ebenso trat Verkohlung beim Erhitzen der trocknen Schwefelsäure-Verbindung ein unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Anthranilsäure und Oxalsäure.

Die Verbindung wurde in kleinen seideglänzenden Schuppen krystallisirt erhalten.

0,226 Grm. bei 100° C. getrocknet wurden mit Kalklösung gefällt und der geglühte oxalsaure Kalk mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk verwandelt. Dieser wog 0,090 Grm., entsprechend 0,0476 Grm. Oxalsäure.

Die Formel $2(C_{14}H_7NO_4), C_4H_2O_8$ verlangt,

berechnet:	gefunden:
Oxalsäure 20,8	21,0 Proc.

Verhalten der Verbindungen der Anthranilsäure mit Säuren gegen Salze.

Es ist mir nicht gelungen, Doppelverbindungen zu erhalten, wie sie von der Benzaminsäure und dem Leucin bekannt sind. Zuerst versuchte ich die Verbindung der Salzsäure-Anthranilsäure mit Platinchlorid darzustellen. Dazu wurde die Säure in Weingeist gelöst und concentrirte Platinchloridlösung zugesetzt, allein es entstand weder sogleich noch später ein Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Aether.

Ebensowenig erhielt ich eine Verbindung mit Quecksilberchlorid.

Weitere Versuche machte ich mit der Salpetersäure-Verbindung. Es wurde 1 Aequivalent der Salzsäure-Verbindung mit 2 Aequivalenten salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht, vom Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat vorsichtig bei ganz gelinder Temperatur verdampft, später über Schwefelsäure gestellt. Die Lösung färbte sich sehr dunkel, die abgeschiedenen dunkel gefärbten Krystalle glichen der reinen Salpetersäure-Verbindung.

0,319 Grm. der Krystalle gaben 0,055 Grm. Chlorsilber = 0,041 Grm. Silber = 12,85 Proc.

0,328 Grm. gaben nur 0,025 Grm. Chlorsilber.

Die Formel $C_{14}H_7NO_4$, $NHO_6 + NAgO_6$ verlangt 29,18 Proc. Silber.

1 Aequivalent der Salpetersäure-Verbindung mit 1 Aeq. salpetersaurem Baryt zusammengelöst und zum Krystallisiren hingestellt, ergab ebenfalls ein negatives Resultat, der salpetersaure Baryt krystallisirte für sich heraus.

Verbindungen der Anthranilsäure mit Basen.

Von diesen Verbindungen, den eigentlichen Anthranilsäure-Salzen waren schon einige bekannt, vorzüglich das Kalksalz und Silbersalz, beide zuerst von Liebig dargestellt und beschrieben. Durch einige andere suchte ich die Reihe zu vervollständigen, sowie ich auch den Aethyl- und Methyläther darstellte.

Der Uebersicht wegen folgen sämmtliche jetzt bekannten Salze.

Anthranilsaures Kali $C_{14}H_6KNO_4 + 2HO$. Dasselbe wurde durch Lösen von kohlensaurem Kali in der heissen wässrigen Lösung der Anthranilsäure bis zur vollständigen Neutralisation dargestellt. Es krystallisirt in sehr flachen glänzenden Tafeln, ähnlich dem benzoesauren Kali. Es ist leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, etwas schwerer in verdünntem Weingeist. Auf Zusatz von Salzsäure zu der concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich Salzsäure-Anthranilsäure aus, nicht die freie Säure.

0,222 Grm. des krystallisirten Salzes, welches jedoch leicht etwas Wasser durch Verwittern zu verlieren scheint, verloren bei 110° C. 0,018 Grm. Wasser = 8,1 Proc.

0,204 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,101 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0453 Grm. Kalium. Das wasserfreie Salz verlangt,

berechnet:	gefunden:
Kalium 22,3	22,2 Proc.

2 Aequivalente Krystallwasser entsprechen 9,3 Proc., gefunden wurden 8,1 Proc.

Anthranilsaures Natron $C_{14}H_6NaNO_4$. Es wurde auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt. Aus wässriger Lösung krystallisirt es meist in flachen Tafeln, dem

zweigliedrigen System angehörend. Ebenfalls in verdünntem Weingeist löslich. Ohne Krystallwasser.

Anthranilsaurer Kalk $C_{14}H_6CaNO_4$. Durch Sättigen der Säure mit Kalkmilch dargestellt. Krystallisirt nach Liebig in farblosen Rhomboedern.

Anthranilsaurer Baryt $C_{14}H_6BaNO_4$. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt in länglichen glänzenden Blättchen.

Anthranilsaures Silberoxyd $C_{14}H_6AgNO_4$. Durch Fällen einer Lösung des anthranilsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Es entstand ein weisser schillernder Niederschlag, der nur geringe Krystallisation zeigte. Derselbe wurde sogleich mit der Flüssigkeit, aus welcher er gefällt war, zum Sieden erhitzt, wobei er sich vollständig löste, die Lösung heiss filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Nach kurzer Zeit schieden sich feine nadelförmige Krystalle ab, welche etwas bräunlich waren, durch Umkrystallisiren jedoch nicht farblos wurden. Die Analyse ergab ihre richtige Zusammensetzung. Sie enthielten kein Krystallwasser.

0,274 Grm. des Salzes gaben 0,121 Grm. Silber.

Das Salz von obiger Formel verlangt,

berechnet:	gefunden:
Silber 44,2	44,1 Proc.

Nach Liebig krystallisirt das Salz in weissen Blättern oder Blättchen und besitzt im trocknen Zustande einen Glanz wie metallisches Silber.

Anthranilsäure-Aethyläther $C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4$. Es wurde zuerst das Silbersalz der Säure auf eben beschriebene Weise dargestellt. Der ohne Weiteres abfiltrirte Niederschlag wurde ausgewaschen und getrocknet, schliesslich bei 100° C. im Luftbade. Das vollkommen trockne und

zerriebene Silbersalz übergoss ich nun in einer Glasröhre mit Jodäthyl, mehr als zur Zersetzung absolut nöthig war. Es war nöthig, die Glasröhre nach dem Füllen rasch zuzuschmelzen, denn schon nach kurzer Zeit fand Einwirkung statt, was sich durch Erwärmen des Inhaltes der Röhre zeigte, bald trat ein förmliches Sieden ein. Obgleich die Zersetzung schon vollständig zu sein schien, so wurde dennoch zur Vorsicht die Röhre noch eine Stunde circa in kochendes Wasser gestellt, bis sich das ausgeschiedene Jodsilber völlig auf dem Grunde abgesetzt hatte. Beim Erkalten erstarrte die über dem Jodsilber stehende Flüssigkeit zu einem Netzwerk von Krystallen. Nach dem Oeffnen der Röhre, wobei sich keine Gasentwicklung zeigte, wurde durch Erwärmen im Wasserbade das überschüssige Jodäthyl abdestillirt, dann der Rückstand mit kochendem Weingeist wiederholt ausgezogen und die Lösung heiss filtrirt, worauf nach dem Erkalten zarte Nadeln, concentrisch vereinigt, herauskrystallisirten. Durch Abdampfen der Mutterlauge wurden noch mehr Krystalle erhalten.

Der Aether bildet in reinem Zustande farblose Nadeln, er löst sich leicht in Weingeist und Aether, sehr schwierig in Wasser. Beim Erhitzen schmilzt er und fängt später an zu destilliren, wobei er jedoch keine wesentliche Zersetzung erleidet, sondern sich an den kalten Glaswänden wieder krystallinisch absetzt. Die weingeistige Lösung des Aethers, der längere Zeit mit mässig erwärmtem Wasser gewaschen war, um möglicherweise noch anhängende Säure zu entfernen, da derselbe mit Wasser übergossen eine schwach saure Reaction zeigte, liess das eingetauchte blaue Lackmuspapier stark roth gefärbt zurück, so dass eine saure Reaction dem Aether selbst angehört.

Der mit Wasser gewaschene und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirte Aether wurde, längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,222 Grm. gaben 0,535 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,145 Grm. Kohlenstoff und 0,136 Grm. Wasser, entsprechend 0,051 Grm. Wasserstoff.

Die Formel $C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4$ verlangt,

berechnet:		gefunden:
Kohlenstoff	65,45	65,72 Proc.
Wasserstoff	6,66	6,80 „

Anthranilsäure-Methyläther $C_{14}H_6(C_2H_3)NO_4$. Derselbe wurde ebenso wie der Aethyläther aus dem Silbersalze der Säure und Jodmethyl dargestellt. Seine Eigenschaften sind im Wesentlichen auch dieselben. Er ist leicht löslich in Weingeist und Aether, aus ersterem meist in zarten, seideglänzenden Blättchen krystallisirend, fast unlöslich in Wasser, demselben ebenfalls eine saure Reaction ertheilend. Zur Analyse wurden die anfangs ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter mit Wasser so lange gewaschen, bis die saure Reaction nur noch sehr schwach erschien. Auf den Rückstand wurde dann Alkohol gegossen und die ablaufende Lösung, die ebenfalls stark sauer reagirte, durch langsames Verdunsten zum Krystallisiren gebracht. Die so erhaltenen Krystalle wurden analysirt.

0,146 Grm. gaben 0,342 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,0932 Grm. Kohlenstoff, und 0,081 Grm. Wasser, entspr. 0,0089 Grm. Wasserstoff.

Obige Formel für den Methyläther verlangt,

berechnet:		gefunden:
Kohlenstoff	63,56	63,88 Proc.
Wasserstoff	5,96	6,15 „

Die Zersetzung des Aethyläthers bei höherer Temperatur wurde einer näheren Untersuchung unterworfen. Da die Anthranilsäure sich durch Erhitzen geradezu in Anilin und Kohlensäure spaltet, so lag die Vermuthung nah, dass der Aethyläther der Säure in Aethylanilin und Kohlensäure zer-

falle. Um die Zersetzung herbeizuführen, wurde, da durch Erhitzen allein dieselbe nicht zu bewerkstelligen war, indem der Aether unzersetzt sich verflüchtigte, eine grössere Menge desselben mit concentr. Kalilauge in einer Retorte vorsichtig erhitzt. Nach dem Eintrocknen der Masse gingen beim stärkeren Erhitzen ölige Tropfen über, die dem Anilin sehr ähnlich rochen. Sie waren gelblich braun gefärbt, wurden aber durch nochmaliges Ueberdestilliren mit Wasser farblos erhalten. Beim Lösen der Tropfen in Salzsäure verschwand der Anilingeruch, an dessen Stelle aber ein brenzlicher Geruch zurückblieb. Beim Versetzen der schwach sauren Lösung mit Platinchloridlösung trat bedeutende Schwärzung ein und es konnte die Platinverbindung trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht hinreichend rein erhalten werden. Mangel an Aether verhinderte, diese Untersuchung fortzusetzen. Jedenfalls scheint nicht reines Anilin sich gebildet zu haben.

Die stark saure Reaction der beiden Aether brachte mich auf den Gedanken, die Anthranilsäure könne eine 2basische Säure sein, die als neutrale Aether hingestellten Verbindungen seien dann die Aethersäuren. Ich versuchte daher ein Salz des vermeintlichen Aethyläthers darzustellen, was allerdings auch gelang.

Der mit Wasser übergossene Aethyläther wurde kochend so lange mit kohlensaurem Baryt versetzt, bis die saure Reaction verschwunden war, die Lösung abfiltrirt und durch Verdunsten concentrirt. Es bildete sich anfangs eine Haut, unter der bei längerem Stehen sich ein, unter dem Mikroskop körnig krystallinisch erscheinender Niederschlag bildete. Grössere Krystalle konnten jedoch nicht erhalten werden, weshalb die Lösung gänzlich zur Trockne eingedampft wurde. Es blieb ein gelber Rückstand, der sich harzartig zusammenballte, bei 100° C. jedoch spröde und

leicht zerreiblich wurde. Er löste sich in Wasser leicht auf, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

0,252 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,122 Grm. schwefels. Baryt, entspr. 0,0717 Grm. Baryum.

Die Formel $C_{14}H_5(C_4H_5, Ba)NO_4$ verlangt,

	berechnet:	gefunden:
Baryum	29,48	28,45 Proc.

Das Silbersalz konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, die Flüssigkeit schien das zugesetzte kohlensaure Silberoxyd zu reduciren, es schwärzte sich bedeutend und es gingen nur Spuren von Silber in Lösung.

Versuche, Salze der Anthranilsäure mit 2 Aequiv. Base darzustellen, gaben bisher noch ein negatives Resultat.

In verschiedenen Lehrbüchern *) finden sich die von Chancel **) aus dem Nitrobenzoesäure-Aethyl und -Methyläther durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die alkoholische Lösung derselben dargestellten Verbindungen als die Aether der Anthranilsäure aufgeführt. Diese Verbindungen sind jedoch die Aether der Benzaminsäure.

Einwirkung von Chlor auf Anthranilsäure.

Hierzu wurde die Anthranilsäure fein gepulvert und getrocknet in eine kleine tubulirte Retorte gebracht und vollständig getrocknetem Chlorgas ausgesetzt. Die Einwirkung sollte zuerst bei gewöhnlicher Temperatur studirt werden, allein es schien durchaus keine Veränderung stattzufinden. Darauf wurde die Retorte gelinde erwärmt, nachdem der Apparat vollständig mit Chlorgas gefüllt war. Schon

*) Weltzien, Systemat. Zusammenstellung der org. Verbind. p. 278.

**) Compt. rend. T. XXX. p. 751.

nach kurzer Zeit fing die Anthranilsäure an, sich zu schwärzen, welche Veränderung unter bedeutender Erwärmung durch die ganze Masse fortschritt, wobei ein sehr geringer weisser Anflug sich im Halse der Retorte absetzte. Unter gelindem Erwärmen wurde die Einwirkung fortgesetzt, um möglicherweise flüchtige Substanzen in der Vorlage zu erhalten, jedoch vergeblich, die schwarze Masse in der Retorte veränderte sich nicht weiter, ebenso vermehrte sich der weisse Anflug nicht, der seiner geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte.

Bei einem zweiten Versuche wurde der Apparat dahin abgeändert, dass statt der Retorte ein Glasrohr genommen und in dasselbe eine gewogene Menge Säure gebracht wurde. Zuerst liess ich nun ebenfalls das Chlorgas in der Kälte einwirken. Nach längerem Durchleiten des Chlors ward das Rohr mit Inhalt wieder gewogen, nachdem das überschüssige Chlor durch Hindurchblasen von trockner Luft möglichst verdrängt war, was jedoch nicht vollständig gelang, ein schwacher Geruch liess sich immer noch wahrnehmen. 1,152 Grm. Anthranilsäure hatten nach der Behandlung mit Chlor 0,035 Grm. an Gewicht zugenommen. Beim längeren Durchleiten wurde kein besseres Resultat erhalten.

Ich erwärmte hierauf das Rohr gelinde, es trat sofort die schon erwähnte Schwärzung und Zersetzung ein. Die Gewichtszunahme der angewandten 1,152 Grm. Säure betrug 0,635 Grm. = 55,1 Proc. 1 Aequivalent aufgenommenes Chlor würde einer Gewichtszunahme entsprechen von 20,6 Proc., 2 Aequiv. 34,4, 3 Aequiv. 44,2 Proc.

Allem Anscheine nach hatten tiefer gehende Zersetzungen stattgefunden, wie häufig bei Einwirkung von Chlor auf Indig und mehrere aus ihm dargestellter Verbindungen.

Der Rückstand bildete eine schwärzliche Masse, die mit Wasser übergossen, sich harzartig zusammenballte, in Alko-

hol zum Theil mit dunkler Farbe löslich war. Der Geruch war eigenthümlich, entfernt an Chlor und Kampfer erinnernd. Längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, hatte sich seine Oberfläche mit zarten Nadeln bedeckt. Dieselben erhielt ich in grösserer Menge, als der Rückstand mit Kalilauge destillirt wurde, wobei man für möglichste Abkühlung Sorge trug, da die Substanz sehr flüchtig war. In der Vorlage schwammen die Krystalle auf dem Wasser, von dem sie mittelst Aether, in dem sie sehr löslich waren, getrennt wurden. Sie lösten sich auch leicht in Alkohol, nicht in Wasser, waren sehr flüchtig und hatten alle übrigen Eigenschaften des Trichloranilins.

Behandelte ich eine wässrige Lösung der Anthranilsäure mit Chlorgas, so bildeten sich dieselben Zersetzungsproducte, die Lösung färbte sich dunkel und es schied sich ein dunkler Absatz aus, der nicht weiter untersucht wurde.

Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Anthranilsäure.

Mehrere Gramme der gepulverten und getrockneten Säure wurden in einem Kolben den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt. Eine besondere Abkühlung des Kolbens war nicht nöthig, da eine nur geringe Erwärmung stattfand. Anfangs bemerkte man nur ein geringes Zusammenbacken der gepulverten Säure; erst nach mehrstündigem Zuleiten der wasserfreien Schwefelsäure war der Inhalt des Kolbens in eine schwach gelblich gefarbte, zähflüssige Masse verwandelt. Diese umschloss noch einige zusammengeballte Klümpchen, welche jedoch nicht aus noch unzersetzter Anthranilsäure zu bestehen schienen. Da ein bedeutender Ueberschuss von wasserfreier Schwefelsäure vorhanden war, so wurde der Kolben mit seinem Inhalte

im Wasserbade so lange erhitzt, bis die anfangs sehr reichlich auftretenden Dämpfe der Schwefelsäure nur noch in geringer Menge entwichen. Es war eine Entwicklung von Kohlensäure sowohl, als auch von schwefliger Säure weder während des Zuleitens der wasserfreien Schwefelsäure, noch später beim Erwärmen der syrupartigen Masse zu bemerken.

Der Rückstand, anfangs mit wenig Wasser versetzt, wobei natürlich starke Erwärmung eintrat, erstarrte gleichsam durch Ausscheidung zahlreicher kleiner Krystalle zu einem Brei, auf Zusatz von nur wenig mehr Wasser trat wieder vollständige Lösung ein. Die noch mehr verdünnte Flüssigkeit erhitzte ich zum Sieden und setzte nach und nach bis zur vollständigen Neutralisation kohlensauren Baryt hinzu. Das schwach gefärbte Filtrat wurde, schliesslich im Wasserbade, ziemlich weit abgedampft, dann über Schwefelsäure gestellt. Ein Tropfen der Lösung auf einem Objectgläschen langsam verdunstet, liess schon so erkennen, dass ein völlig amorpher Rückstand geblieben war, die eingetrocknete Masse glich eingetrocknetem Gummi. Die Barytlösung gab nach längerem Stehen über Schwefelsäure einen amorphen Rückstand, der nur in der Mitte Krystalle in geringer Menge und sehr geringer Grösse enthielt, so dass sie nur unter dem Mikroskope zu erkennen waren. Sie erschienen dann als flache Säulen, an beiden Enden abgestumpft. Dieser Rückstand gab kein genügendes Resultat bei der Analyse. Durch mehrfaches Auflösen und theilweise Ausscheidung wurde ein an Baryt reicheres Salz erhalten. Zur Analyse trocknete ich dasselbe so lange, schliesslich bei 180° C., bis keine weitere Gewichtsverminderung eintrat.

Es folgt eine Anzahl Barytbestimmungen, sowohl des aus der Mutterlauge erhaltenen Salzes, wie auch des mehrfach umkrystallisirten, dessen Barytgehalt am grössten gefunden wurde.

0,589 Grm. wasserfreies Barytsalz gaben 0,301 $\dot{\dot{B}}\dot{\dot{a}}\dot{\dot{S}}$ = 51,1 Proc.
0,306 „ „ „ „ 0,169 „ „ 54,6 „
0,736 „ „ „ „ 0,413 „ „ 56,1 „
0,653 „ „ „ „ 0,424 „ „ 65,0 „
0,407 „ „ „ „ 0,265 „ „ 65,1 „
0,429 „ „ „ „ 0,281 „ „ 65,5 „
0,577 „ „ „ „ 0,385 „ „ 66,8 „

Anfangs ging ich von der Ansicht aus, die erhaltene Sulfosäure sei einfach durch Hinzutreten von S_2O_6 zu 1 Aequiv. Anthranilsäure entstanden, so dass sie zusammengesetzt sei = $C_{14}H_7NS_2O_{10}$, das Barytsalz daher $C_{14}H_5Ba_2NS_2O_{10}$. Dieses musste berechnet 66,1 Proc. schwefelsauren Baryt geben.

Die zuletzt aufgeführten Barytbestimmungen schienen meine Ansicht zu bestätigen, um jedoch Gewissheit zu erlangen, suchte ich ein anderes leicht krystallisirendes Salz und die reine Säure selbst darzustellen, das reinste, die grösste Menge Baryt gebende Barytsalz war stets ganz amorph. Zu diesem Zwecke wurde die Säure wie oben dargestellt, statt die wässrige Lösung der syrupartigen Masse jedoch mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, wandte ich kohlensaures Bleioxyd an und kochte schliesslich mit einem Ueberschuss davon, bis die Lösung völlig neutral war.

Das nach dem Verdampfen des Filtrats ausgeschiedene Bleisalz wurde von der geringen Menge Mutterlauge getrennt, wieder gelöst und bis zur völligen Niederschlagung des Bleis Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet. Die abfiltrirte, nur sehr schwach gefärbte, stark saure Flüssigkeit gab beim Verdampfen, das schliesslich im Wasserbade geschah, einen Rückstand von schwacher Syrupsconsistenz. Aus diesem schied sich nach einiger Zeit die krystallisirte Säure ab, die Krystalle liessen sich aber nur mit grossem Verluste von der Mutterlauge trennen, da sie sehr klein und

in Wasser leicht löslich waren, leichter konnten sie durch Waschen mit starkem Weingeist, Auflösen in verdünnterem und Auskrystallisiren rein erhalten werden.

Die reine Säure reagirt stark sauer, ist in Wasser sehr leicht löslich, auch etwas in Weingeist, nicht in Aether. Sie krystallisirt in zarten Nadeln. Beim Erhitzen bläht sie sich bedeutend auf und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle. Da zur Analyse die reine Säure nicht recht geeignet schien, so wurde versucht, das Silbersalz darzustellen, vorzüglich weil das Silber meist vollkommen neutrale Salze bildet. Ich stellte es durch Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd dar. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung schied sich meist ein geringer weisser Absatz aus, der die Flüssigkeit trübte. Derselbe wurde abfiltrirt und das klare Filtrat bei gelinder Wärme verdampft und zum Krystallisiren hingestellt. Nach einiger Zeit schieden sich schwach bräunlich gefärbte, kugelich concentrische Krystalle des Silbersalzes aus. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhielt ich die Krystalle von hellerer Farbe, ganz farblos sie darzustellen gelang nicht.

Das Silbersalz bildete sehr harte Krystalle, welche unter dem Glasstabe knirschten und beim Zerdrücken ein weisses Pulver gaben. Eine bestimmte Krystallform liess sich nicht erkennen, weil die einzelnen Krystalle gänzlich zu kugelförmigen Körpern zusammengewachsen waren und nur einzelne scharfe Kanten hervorragten. Sie lösten sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, die Lösung reagirte neutral, in Weingeist waren sie unlöslich. Das wasserfreie Salz erhitzt, blähte sich auf und hinterliess unter Entwickelung eines brenzlichen, an Anilin erinnernden Geruches schliesslich metallisches Silber.

Die Krystalle zeigten die Eigenthümlichkeit, dass sie schon beim Liegen an der Luft anfingen, oberflächlich zu

verwittern. Beim Stehen über Schwefelsäure ging der Verwitterungsprocess langsam weiter und die anfangs harten, körnigen Krystalle zerfielen in ein feines, weisses Pulver. Dasselbe geschah, nur schneller in der Wärme Schon bei 60° C. zeigte sich die Verwitterung sehr deutlich, bei 70° C. waren sämmtliche Krystalle zerfallen, es konnte dann ohne merklichen Verlust bis 100° C. erhitzt werden. Das Pulver nahm wenigstens das doppelte Volum der Krystalle ein; in Wasser gelöst, wurden die kugelförmigen Krystalle wieder erhalten. Zur Wasserbestimmung verwandte ich die Krystalle, nachdem sie möglichst rasch zwischen Fliesspapier getrocknet waren, meistens mochte ihnen wohl noch etwas Feuchtigkeit anhängen, weshalb der Wassergehalt meist etwas zu gross gefunden wurde.

0,712 Grm. Silbersalz verloren 0,042 Grm. Wasser = 5,9 Proc.
1,404 „ „ „ 0,084 „ „ „ 5,98 „
0,728 „ „ „ 0,042 „ „ „ 5,76 „
0,616 „ „ „ 0,035 „ „ „ 5,68 „

Die Silberbestimmung geschah theils durch Fällen des Silbers mit Salzsäure und Wägen des erhaltenen Chlorsilbers, theils durch Glühen des Silbersalzes und Wägen des zurückbleibenden Silbers. Sie wurde häufig mit dem Silbersalz von zu verschiedenen Zeiten dargestellter Säure wiederholt.

Durch Fällen mit Salzsäure.

0,279 Gr. wasserfr. Salz gaben 0,192 AgCl = 0,1445 Ag = 51,8%
0,685 „ „ „ „ 0,473 „ „ 0,356 „ „ 51,9 „
0,516 „ „ „ „ 0,358 „ „ 0,2695 „ „ 52,2 „

Direct durch Glühen des wasserfreien Salzes.

0,410 Grm. gaben 0,214 Ag = 52,2 Proc.
0,284 „ „ 0,148 „ „ 52,1 „
0,321 „ „ 0,168 „ „ 52,3 „

Die Schwefelbestimmung wurde mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure ausgeführt, nachdem das Silber durch Salzsäure vorher abgeschieden war.

0,320 Grm. des wasserfreien Silbersalzes gaben
0,219 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,030 S = 9,37 Proc.

0,338 Grm. — — — gaben
0,237 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,0325 S = 9,61 Proc.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung diente ebenfalls das wasserfreie Silbersalz. Die Verbrennung geschah mittelst gekörntem Kupferoxyd und nachher übergeleitetem Sauerstoff. Zur Beseitigung der schwefligen Säure war zwischen Kaliapparat und Chlorcalciumrohr ein Rohr mit Bleisuperoxydstücken gefüllt, angebracht, welches durch längeres Durchleiten von trockner Luft im Wasserbade gänzlich ausgetrocknet war.

1) 0,519 Grm. wasserfr. Salz gaben 0,257 Grm. Kohlens., entspr. 0,070 Grm. Kohlenst. und 0,0345 Grm. Wasser, entspr. 0,0038 Grm. Wasserstoff.
2) 0,480 Grm. gaben 0,238 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,0649 Grm. Kohlenst. und 0,030 Grm. Wasser, entspr. 0,0033 Grm. Wasserstoff.
3) 0,798 Grm. gaben 0,388 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1058 Grm. Kohlenst. und 0,051 Grm. Wasser, entspr. 0,0056 Grm. Wasserstoff.

Hatte die Bildung der Sulfosäure auf oben erwähnte Weise, d. h. durch Zutritt von S_2O_6 zu der Anthranilsäure stattgefunden und war demnach die Formel für die vermuthlich 2basische Säure $C_{14}H_7NS_2O_{10}$, die Formel für das wasserfreie Silbersalz $C_{14}H_5Ag_2NS_2O_{10}$, so stellte sich folgende procentische Zusammensetzung heraus, die mit der gefundenen Zusammensetzung nicht die geringste Uebereinstimmung zeigte.

			berechnet:		gefunden:	
C_{14}	=	84	19,49	13,49	13,5	13,26
H_5	=	5	1,13	0,73	0,69	0,70
Ag_2	=	216	50,11	51,8	52,2	52,3
N	=	14	3,24			
S_2	=	32	7,42	9,37	9,61	
O_{10}	=	80	18,56			
		431				

Eine sehr gute Uebereinstimmung zeigen aber die gefundenen Zahlen mit den berechneten bei der Annahme, dass zu 1 Aequivalent Anthranilsäure 2 Aequiv. S_2O_6 getreten sind, die Formel der Säure also ist $= C_{14}H_7NS_4O_{16}$. Da man mit vollem Rechte diese Disulfosäure als 3basisch annehmen kann, so erhält das neutrale Silbersalz die Formel:

$$C_{14}H_4Ag_3NS_4O_{16}.$$

			berechnet:		gefunden:	
C_{14}	=	84	13,5	13,49	13,5	13,26
H_4	=	4	0,64	0,73	0,69	0,70
Ag_3	=	324	52,4	52,2	52,3	
N	=	14	2,2			
S_4	=	64	10,3	9,31	9,61	
O_{16}	=	128	21,0			
		618				

Es konnte hiernach kein Zweifel über die Zusammensetzung der Säure länger bestehen.

Die gefundene Menge Krystallwasser entspricht 4 Aequivalenten, gefordert werden 5,5 Proc., gefunden 5,68 Proc.

Die Zusammensetzung des neutralen krystallisirten Silbersalzes ist demnach $C_{14}H_4Ag_3NS_4O_{16} + 4HO$.

Zur Darstellung des $^2/_3$ sauren Salzes wurde aus einem Theile des neutralen Salzes genau durch Salzsäure das Silber ausgefällt und die Lösung der Säure mit der Lösung von zwei Theilen des neutralen Silbersalzes vermischt und zum Krystallisiren gebracht.

Das $^2/_3$ saure Silbersalz $C_{14}H_5Ag_2NS_4O_{16}$ krystallisirt in zarten Nadeln, die in der Mitte bündelförmig vereinigt sind, von starkem Seideglanz. Die Krystalle lösen sich leichter im Wasser als die des neutralen Salzes, die Lösung reagirt stark sauer. Erhitzt blähen sie sich stark auf und werden unter Zurücklassung von äusserst fein zertheiltem Silber zersetzt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,220 Grm. des Salzes gaben 0,092 Grm. Silber.

Obige Formel verlangt

berechnet:	gefunden:
Silber 42,2	41,8 Proc.

Das drittelsaure Salz ist schwieriger zu erhalten. Es wurden aus 2 Theilen des neutralen Salzes das Silber gefällt und zu der Säurelösung ein Theil neutrales Salz gesetzt. Beim Verdampfen erhielt ich jedoch Krystalle, die denen des $^2/_3$sauren Salzes sehr ähnlich waren.

0,156 Grm. Silbersalz gaben 0,065 Silber = 41,66 Proc.

Die Krystalle bestanden also aus $^2/_3$saurem Salze, welches überhaupt am leichtesten krystallisirt. Aus der Mutterlauge erhielt ich Krystalle, ebenfalls zarte Nadeln darstellend.

0,176 Grm. Silbersalz gaben 0,048 Silber.

Die Formel für das $^1/_3$saure Salz $C_{14}H_6AgNS_4O_{16}$ verlangt

berechnet:	gefunden:
Silber 26,7	27,2 Proc.

Die oben erwähnten Barytsalze stellten meist Gemenge des neutralen und des $^2/_3$sauren Salzes dar.

Das neutrale Salz verlangt 69,9 % $Ba\dot{\dot{S}}$ = 41,1 % Ba.

„ $^2/_3$saure „ „ 54,0 „ „ = 31,75 „ „

Das neutrale Natronsalz wurde durch Ausfällen einer Lösung des neutralen Silbersalzes durch Chlornatrium dargestellt. Es bildete eine glasige spröde Masse, die Lösung

desselben gab weder mit Bleilösung noch mit Kupferlösung Niederschläge.

Eine rationelle Formel für die erhaltene Disulfosäure nach der bisher angenommenen Constitution der Anthranilsäure aufzustellen, führt zu keinem befriedigenden Resultate.

Betrachtet man die Anthranilsäure als Phenylcarbaminsäure, ihre Formel also $\left.\begin{matrix}\mathrm{N\,H\,(C_{12}\,H_5)\,(C_2''O_2)}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$, so ist nur 1 Aequiv. H ausserhalb des Radikals vertretbar durch S_2O_4, die abgeleitete Formel würde dann sein:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{N\,(C_{12}\,H_5)\,(C_2''O_2)\,(S_2''O_4)}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4},$$

also die richtige Sulfophenylcarbaminsäure, die Säure nach dem Basicitätsgesetze eine 2basische.

Nach den erhaltenen Resultaten ist die entstandene Sulfosäure eine Disulfosäure, enthält also 2 Aeq. $\left.\mathrm{S_2\,O_4}\right\}\mathrm{O_2}$. Es muss nun nothwendigerweise angenommen werden, wenn man obige Formel der Anthranilsäure gelten lässt, dass 1 Aequiv. H des Radikals Phenyl durch S_2O_4 vertreten werde, die Formel der entstandenen 3basischen Sulfosäure demnach sei, obiger Formel der Anthranilsäure angepasst:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{N[C_{12}\,H_4\,(S_2''O_4)]\,(C_2''O_2)\,(S_2''O_4)}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_6}.$$

Schon auf den ersten Blick erscheint diese Formel, diese Constitution der Säure gänzlich unhaltbar. Sehr einfach wird aber die Bildung der erhaltenen Disulfosäure bei der Annahme, dass die rationelle Formel der Anthranilsäure sei:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{N\,H_2\,(C_{14}\,H_4''O_2)}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2},$$

sie selbst also Salicylaminsäure.

Sie steht dann zur Salicylsäure, wie z. B. die Oxaminsäure zur Oxalsäure steht.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_4''O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Salicylsäure}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} NH_2\,(C_{14}H_4''O_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Anthranilsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4''O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Oxalsäure}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} NH_2\,(C_4''H_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Oxaminsäure}} + 2\,HO$$

Die Formel der Disulfoanthranilsäure würde dann sein:

$$N\,(C_{14}H_4''O_2)\,(S_2''O_4)_2 \left.\begin{matrix} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6,$$

oder, da diese Säure sich nicht auf den Typus Wasser allein zurückführen lässt, bei Anwendung eines gemischten Typus:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4''O_2 \\ S_2''O_4 \\ S_2''O_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \\ \\ O_4 \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_4$$

Die Basicität der neuen Säure steht gänzlich im Einklang mit dem allgemeinen Gesetz, wenn man die Anthranilsäure als einbasisch annimmt, wofür die meisten ihrer Verbindungen sprechen.

Nach der Formel $B = b + b' - (n-1)$ würde $b = 1$ $b' = 4$ $n = 3$ sein, das Resultat $1 + 4 - (3-1) = 3$, welcher Werth mit dem Experiment übereinstimmt. Vergleicht man die erhaltene Sulfosäure mit Gerhardt's Sulfanilidsäure, so unterscheidet sie sich in der Zusammensetzung von dieser durch ein Mehr von C_2O_4 und S_2O_6. Durch Erhitzen konnte letztere aus ersterer noch nicht erhalten werden. Beide Säuren sind sehr verschieden durch verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Sulfanilidsäure löst sich schwer, die Disulfoanthranilsäure dagegen ist leicht löslich.

Von der von Hoffmann und Buckton *) entdeckten Disulfanilidsäure unterscheidet sie sich nur durch ein Mehr von $C_2 O_4$, beide Säuren haben grosse Aehnlichkeit mit einander.

Die Disulfanilidsäure krystallisirt schwer, ist leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist und Aether, das Barytsalz bildet eine hornartige Substanz, beim Erkalten zerspringend, das Silbersalz besteht aus krystallinischen Körnern, Eigenschaften, welche sich sämmtlich auch bei der Disulfoanthranilsäure und ihren Salzen finden.

Die Annahme, dass durch ein Mehr von $C_2 O_4$ die Basicität einer Säure um 1 erhöht wird, ebenso durch ein Mehr von $S_2 O_6$, zeigt sich hier sehr deutlich. Die drei Säuren stehen in folgendem Verhältniss.

$C_{12} H_7 N S_2 O_6$

Sulfanilidsäure, 1basisch, schwerlöslich in Wasser. $+ S_2 O_6$

$C_{12} H_7 N S_4 O_{12}$

Disulfanilidsäure, 2basisch, leichtlöslich in Wasser. $+ C_2 O_4$

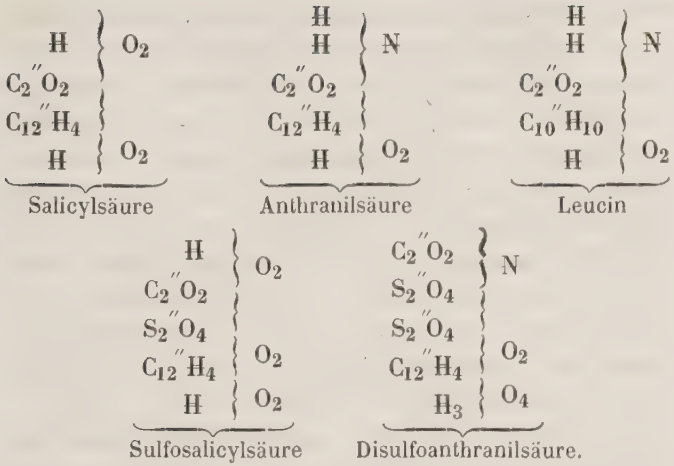
$C_{14} H_7 N S_4 O_{16}$

Disulfoanthranilsäure, 3basisch, leichtlöslich in Wasser.

Bekanntlich geht durch den Verlust von 1 Aeq. H ein einatomiges Radikal in ein zweiatomiges über, z. B. das einbasische Aethyl $C_4 H_5$ — 1 Aeq. H in das zweibasische Elayl $C_4 H_4$, das einbasische Phenyl $C_{12} H_5$ in das zweibasische Radikal $C_{12} H_4$ etc. Nimmt man dieses letztere nun in der Salicylsäure und Anthranilsäure an, so tritt die nahe Beziehung zwischen Salicylgruppe und Phenylgruppe deutlich hervor, auch lässt sich, wenn man im Leucin das entsprechende Radikal $C_{10}'' H_{10}$ annimmt, die gleiche Constitution desselben mit der Anthranilsäure gut zeigen.

---

*) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. C. pag. 129.



Es bleibt mir nun noch übrig, kurz die Verbindungen, welche ich bei der Bearbeitung der Anthranilsäure erhalten habe, mit den entsprechenden Verbindungen der isomeren Säuren, der Benzaminsäure und der Salicylaminsäure, soweit sie bekannt sind, zu vergleichen, um die grössere oder geringere Verschiedenheit dieser drei Verbindungen zu zeigen. Das Aeussere der Anthranilsäure und Benzaminsäure ist hinlänglich beschrieben, die Salicylaminsäure nach Limpricht *) krystallisirt in langen gelblichen Blättchen.

Beim Erhitzen zerfällt die Anthranilsäure direct in Kohlensäure und Anilin, Benzaminsäure mit Kali erhitzt giebt neben anderen Zersetzungsproducten ebenfalls Anilin in geringerer Menge, Salicylaminsäure giebt anfangs Wasser, kohlensaures Ammon und Phenylalkohol, im Rückstande bleibt Salicylimid; die Dämpfe der Säure über glühenden Kalk geleitet, geben ausser anderen Producten auch Anilin.

Die Salze der drei Säuren sind ebenfalls verschieden, wenn die der Anthranilsäure und Benzaminsäure auch mehr

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII. p. 256.

Aehnlichkeit zeigen. Die Alkalisalze der Anthranilsäure können ziemlich leicht krystallisirt erhalten werden, die der Benzaminsäure nur schwierig, die Salicylaminsäure löst sich in kohlensauren Alkalien, ohne die Kohlensäure auszutreiben und krystallisirt unverändert wieder heraus. Ueberhaupt scheinen die Salze der letzteren Säure nur sehr schwache Verbindungen zu sein. Das Silbersalz der Anthranilsäure bildet Blättchen oder Nadeln, löslich in kochendem Wasser, woraus es unverändert krystallisirt, das benzaminsaure Silberoxyd bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, nach einiger Zeit krystallinisch werdend, unlöslich in kochendem Wasser, wobei das Salz braunviolett wird.

Die Aether der Anthranilsäure sind gut krystallisirende Verbindungen, die der Benzaminsäure nicht krystallisirende flüssige Substanzen.

Die Verbindungen der Anthranilsäure und Benzaminsäure mit anderen Säuren zeigen grössere Aehnlichkeit, von der Salicylaminsäure sind solche Verbindungen nicht bekannt.

Gegen salpetrige Säure ist das Verhalten beider Säuren insofern verschieden, als die Zersetzungsproducte, wenn auch isomer, doch ganz verschiedene Eigenschaften zeigen, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Salicylaminsäure ist noch nicht näher untersucht.

Durch Einwirkung von Chlor werden meist harzartige Zersetzungsproducte erhalten. Anthranilsäure giebt ausserdem Trichloranilin, aus der Benzaminsäure gelang es Gerland (a. a. O.) Benzoesäure zu regeneriren.

Mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt, giebt Anthranilsäure die Disulfoanthranilsäure. Benzaminsäure und Salicylaminsäure auf dieselbe Weise behandelt, haben mir bisher noch keine genügenden Resultate geliefert; so viel scheint jedoch daraus hervorzugehen, dass sie sich anders wie Anthranilsäure verhalten.

Aus der Salicylaminsäure erhielt ich eine Sulfosäure, welche durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt, wobei schon ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar war, ein Barytsalz gab mit 36,7 Proc. Baryum. Beim Versetzen der Säure mit Barytwasser entwickelte sich ein starker Geruch nach Ammoniak und es schieden sich kleine Schüppchen aus, die aus zarten, seideglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln bestanden. Sie lösten sich schwer in heissem Wasser, krystallisirten beim Abdampfen unverändert wieder aus.

0,168 Grm. des krystallisirten Salzes verloren 0,016 Grm. Wasser = 9,53 Proc.

0,152 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,100 $\dddot{Ba}\dddot{S}$ = 0,0588 Ba = 38,7 Proc.

Alle Eigenschaften und der Barytgehalt stimmen mit dem von Mendius *) beschriebenen sulfosalicylsauren Baryt.

Die Formel $C_{14}H_4Ba_2S_2O_{12}$ verlangt

berechnet:	gefunden:
Baryum 38,8	38,7 Proc.

Der Wassergehalt entspricht 4 Aequivalenten.

berechnet:	gefunden:
9,25	9,53 Proc.

Die wahrscheinlich entstandene Sulfosalicylaminsäure zerlegt sich darnach sehr leicht in Sulfosalicylsäure und Ammoniak.

$$\underbrace{C_{14}H_7NS_2O_{10}}_{\text{Sulfosalicylaminsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6S_2O_{12}}_{\text{Sulfosalicylsäure}} + NH_3$$

Unter dem Namen Sulfobenzaminsäure und Amidosulfobenzoesäure existiren drei Säuren, sämmtlich aber nicht direct aus Benzaminsäure und Schwefelsäure erhalten.

Limpricht und v. Uslar **) haben eine Säure beschrieben, welche sie durch Einwirkung von Kalilauge auf

*) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. CIII. p. 39.

**) Ebendas. Bd. CVI. p. 27.

Sulfobenzamid erhielten, ihre Zusammensetzung war $C_{14}H_7NS_2O_8$, sie unterscheidet sich also durch ein minus von 2O von der Sulfosäure, welche durch directe Vereinigung von Benzaminsäure mit S_2O_6 entstehen würde. Durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf ihre Sulfobenzaminsäure erhielten die Verfasser Sulfobenzoesäure.

Engelhardt *) erhielt durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril eine Sulfosäure von gleicher Zusammensetzung, die er ebenfalls Sulfobenzaminsäure nannte, weil sie die Zusammensetzung hätte, welche die Amidsäure der zweibasischen Sulfobenzoesäure haben müsste. Beide Säuren scheinen identisch zu sein.

Limpricht und v. Uslar (a. a. O.) erhielten ausser oben angeführter Sulfobenzaminsäure durch Einwirkung von wässrigem Schwefelammonium auf Nitrosulfobenzoesäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_7NS_2O_{10}$, die sie Amidosulfobenzoesäure nannten, sie ist jedoch noch nicht näher untersucht. Ihre Entstehung lässt schliessen, dass sie die wahre Sulfobenzaminsäure sei, denn wie aus der Nitrobenzoesäure durch Sehwefelammonium die Benzaminsäure, aus dem Nitrobenzoesäure-Aether der Benzaminsäure-Aether entsteht, so muss aus der Nitrosulfobenzoesäure auch die Sulfobenzaminsäure entstehen.

Fasst man alles zusammen, so lässt sich folgender Endschluss ziehen.

Die Anthranilsäure lässt sich betrachten als die wirkliche Salicylaminsäure, das zweibasische Radikal Salicyl enthaltend, nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}NH_2\,(C_{14}H_4''O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

*) Bulletin de St. Petersb. T. XVI. p. 378; auch Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. CVIII. pag. 343.

welche Ansicht hauptsächlich in der leichten Bildung der Salicylsäure aus der Anthranilsäure durch salpetrige Säure und in der Bildung der Disulfoanthranilsäure ihre Stütze findet. Die Ansicht, dass sie Phenylcarbaminsäure sei, stützt sich auf das leichte Zerfallen in Anilin und Kohlensäure beim Erhitzen und auf die Bildung von Trichloranilin durch Einwirkung von Chlor, jedoch kann man annehmen, dass diese der Phenylgruppe angehörenden Verbindungen erst in zweiter Reihe entstehen.

Die Benzaminsäure ist nur isomer mit der Anthranilsäure, nach Schiff (a. a. O.) scheint sie Phenylcarbaminsäure zu sein.

Die Salicylaminsäure endlich ist ebenfalls nur isomer mit den beiden vorhergehenden Säuren. Sie hat viel weniger den Charakter einer Säure. Vielleicht findet zwischen ihr und der Anthranilsäure derselbe Unterschied statt, wie zwischen Glycocoll und Glycocollamid, zwischen Alanin und Lactaminsäure. Durch Kochen mit Alkalien oder Barytwasser entstehen unter Aufnahme von 2 Aequivalenten HO und Abscheidung von 1 Aequiv. NH_3 die 2basischen Säuren Glycollsäure, Milchsäure und Salicylsäure, jedoch kann der Unterschied in der Constitution noch nicht durch eine rationelle Formel wiedergegeben werden.

$$\underbrace{C_4 H_5 NO_4}_{\text{Glycocoll}} \quad \underbrace{C_4 H_5 NO_4}_{\text{Glycocollamid}} + 2\,HO = \underbrace{C_4 H_4 O_6}_{\text{Glycollsäure}} + NH_3$$

$$\underbrace{C_6 H_7 NO_4}_{\text{Alanin}} \quad \underbrace{C_6 H_7 NO_4}_{\text{Lactaminsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_6 H_6 O_6}_{\text{Milchsäure}} + NH_3$$

$$\underbrace{C_{14} H_7 NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} \quad \underbrace{C_{14} H_7 NO_4}_{\text{Salicylaminsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14} H_6 O_6}_{\text{Salicylsäure}} + NH_3$$